

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-147848

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.⁸

C 2 2 C 38/00

38/26

38/28

識別記号

3 0 2

F I

C 2 2 C 38/00

38/26

38/28

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-308493

(22)出願日

平成8年(1996)11月19日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 奥 学

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製

鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 藤村 佳幸

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製

鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 名越 敏郎

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製

鋼株式会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

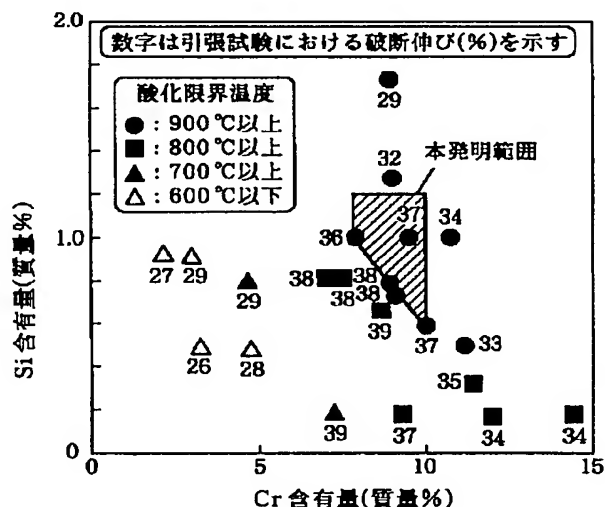
(54)【発明の名称】 高温強度及び高温酸化特性に優れたエンジン排ガス経路部材用フェライト系高Cr鋼

(57)【要約】

【課題】 耐熱性に優れたエンジン排ガス経路部材用フェライト系高Cr鋼を得る。

【解決手段】 このフェライト系高Cr鋼は、C:0.02%以下、Si:0.60~1.20%, Mn:1.5%以下、Cr:8.0~10.0%, N:0.02%以下、Nb:0.1~0.4%, Cu:0.02~0.30%, Al:0.1%以下を含み、残部が実質的にFeの組成をもち、 $Cr+5Si \geq 13$ が満足されている。更にTi:0.3%以下、Mo:0.5%以下及びW:0.5%以下の1種又は2種以上を含むこともできる。

【効果】 SUH409Lと同等以上の加工性を示し、800~850℃での高温酸化特性及び高温強度に優れている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 C: 0.02 質量%以下, Si: 0.60~1.20 質量%, Mn: 1.5 質量%以下, Cr: 8.0~10.0 質量%, N: 0.02 質量%以下, Nb: 0.1~0.4 質量%, Cu: 0.02~0.30 質量%を含み、Al を 0.1 質量%以下に規制し、残部が実質的に Fe の組成をもち、 $Cr + 5Si \geq 13$ が満足されている高温強度及び高温酸化特性に優れたエンジン排ガス経路部材用フェライト系高 Cr 鋼。

【請求項 2】 請求項 1 記載の組成が Ti: 0.3 質量%以下, Mo: 0.5 質量%以下及び W: 0.5 質量%以下の 1 種又は 2 種以上を含む高温強度及び高温酸化特性に優れたエンジン排ガス経路部材用フェライト系高 Cr 鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、800~850℃の高温雰囲気において優れた強度及び耐酸化性を呈するエンジン排ガス経路部材用フェライト系高 Cr 鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】 フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系に比較して熱膨張係数が低く、熱疲労特性や高温酸化特性に優れていることから、熱歪みが問題となる耐熱用途に使用されている。たとえば、エキゾーストマニホールド、フロントパイプ、触媒担体外筒、センターパイプ等の自動車排ガス経路部材にフェライト系ステンレス鋼が使用されている。排ガス浄化効率の向上や高出力化の要求が強い最近の傾向では、特にエキゾーストマニホールド用に耐熱性のより優れたフェライト系ステンレス鋼が要求されており、Nb, Mo 等を含有させた鋼が開発されている。ところで、フロントパイプ以降の排ガス経路部材には、排ガスの温度が 800℃以下に低下するため、耐食性が要求されるマフラー材を除いて、SUH409L, SUS410L 等の 11~12Cr のフェライト系ステンレス鋼が一般に使用されている。しかし、排ガス温度の上昇に伴って、これらの部材も 800℃以上の高温雰囲気曝露されることがある。そのため、フロントパイプ以降の部材に対しても、より優れた耐熱性を呈する鋼材が要求され始めている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、この要求に応える鋼材として、14 高 Cr 鋼に Si, Mn, Nb を複合添加して 900℃以上の温度条件下で優れた耐熱性を呈する鋼を特開平 6-109134 号公報で紹介した。ここで紹介した鋼は、エキゾーストマニホールドに要求される特性を満足するため、フロントパイプその他の排ガス経路部材への適用も十分可能である。しかし、900~950℃での耐熱性を確保するために各種合金元素を添加しているので、従来からエキゾーストマニホールド以外の排ガス経路部材に主として使用されている S

UH409L と比較すると、加工性やコストの面で不利になる。すなわち、このような用途に対して過剰品質とならず、800℃以上の排ガス温度、更に具体的には 800~850℃の耐熱性が SUH409L よりも優れ、且つ SUH409L と同程度の加工性及びコストをもつ鋼はこれまでのところ実用化されていない。また、これらの特性を満足させるための合金成分の適正化も行われていないのが現状である。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、Cr, Si, Al 等の合金成分を厳格に制御し、且つ Cr 及び Si の相関関係を特定することにより、800~850℃の排気ガス雰囲気曝露される部材として使用され、従来から使用されてきた SUH409L と同程度の優れた加工性を持ち、コスト面でも有利なフェライト系高 Cr 鋼を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明のエンジン排ガス経路部材用フェライト系高 Cr 鋼は、その目的を達成するため、C: 0.02 質量%以下, Si: 0.60~1.20 質量%, Mn: 1.5 質量%以下, Cr: 8.0~10.0 質量%, N: 0.02 質量%以下, Nb: 0.1~0.4 質量%, Cu: 0.02~0.30 質量%を含み、Al を 0.1 質量%以下に規制し、残部が実質的に Fe の組成をもち、 $Cr + 5Si \geq 13$ が満足されていることを特徴とする。このフェライト系高 Cr 鋼は、更に Ti: 0.3 質量%以下, Mo: 0.5 質量%以下及び W: 0.5 質量%以下の 1 種又は 2 種以上を含むこともできる。

【0005】

【作用】 本発明者等は、種々の合金成分がフェライト系高 Cr 鋼の耐熱性に及ぼす影響を調査・研究した。なお、エンジン排ガス経路部材等の用途における耐熱性は、高温強度及び高温酸化特性で評価される。部材の加熱及び冷却による熱疲労が抑制され、優れた高温強度を呈するためには、使用上限温度 850℃で優れた強度を示すことに加え、700~800℃の中間温度域においても優れた強度を示すことも重要である。高温酸化特性に関しては、使用上限温度よりも余裕をもたせるため 900℃での高温酸化特性に優れていることが重要である。加工性に関しては、SUH409L と同程度の加工性を持つことが必要なため、室温での引張り試験で 36%以上の伸びが必要とされる。

【0006】 これらの高温特性を調査・研究する過程で、高温酸化特性の改善に有効な Cr, Si, Al の含有量を厳密に規制するとき、良好な加工性及び 900℃での優れた高温酸化特性の双方を兼ね備えた鋼が得られることを解明した。また、微量の Nb 及び Ti を添加し、その他の合金元素の添加を可能な限り抑制することにより、加工性を損なわずに高温強度が改善されることが明らかになった。更に、微量の Cu を添加することに

よって、耐熱性を損なうことなく、フェライト系ステンレス鋼において問題となる低温靱性の改善及び加工性の向上が図られることを見出した。

【0007】以下、本発明のフェライト系高Cr鋼に含まれる合金成分、含有量を説明する。Cr, Si, Al, Ca, Y, 希土類金属等の元素を添加すると高温酸化特性が改善されることは普通に知られている（たとえば、川崎製鉄技報1976年10月号第437～447頁参照）。しかし、これらの元素を多量に添加すると、一般に加工性の低下を招く。なかでも、Alは耐酸化鋼の添加元素として汎用されているが、Al添加によって加工性の低下が著しく、脆化し易い。また、Yや希土類金属は原料費が非常に高価なため、SUH409L程度のコストにできない。

【0008】そこで、本発明者等は、加工性の低下が比較的少ないCr及びSiを種々変化させ、各温度での高温酸化特性を調査検討した。調査結果を図1に示す。なお、試験片としては、何れもJIS G0552で規定される結晶粒度番号を6番に調整した板厚1.5mmの冷延焼鈍板を使用した。高温酸化試験では、JIS Z 2281に準拠して600～900℃の種々の温度で100時間加熱した後の酸化増量で評価した。それぞれの成分について酸化試験し、異常酸化が発生しない最高温度を酸化限界温度と定義し、酸化限界温度に及ぼすSi及びCrの影響を検討した。また、引張試験では、JIS Z 2241に規定されている試験を行い、破断伸びで加工性を評価した。

【0009】図1の結果から、高温酸化特性の改善にはCr, Siの何れの添加も有効であることが判る。なかでも、 $Cr + 5Si \geq 13$ の条件下でCr及びSiを複合添加するとき、900℃で十分な高温酸化特性が示されている。すなわち、高温酸化特性の改善には緻密なCrの酸化物を生成させれば良いが、13質量%以下のCr量では十分でなく、Cr量との関連で一定量のSiを添加することによって不足分が補われるものと推察される。Cr及びSiの過剰添加は加工性を低下させる原因となるが、本発明に従った高Cr鋼ではCrを10質量%以下、Siを1.2質量%以下に規制している。そのため、SUH409Lと同程度の36%以上の伸びが得られる。ただし、低過ぎるCr量及びSi量では、マルテンサイト相がフェライト相よりも多くなり、図1に黒三角印及び白三角印で示しているように30%未満の低い伸びになる。

【0010】本成分系では、このように $Cr + 5Si \geq 13$ の条件下でCr及びSi量をそれぞれ8.0～10.0質量%及び0.60～1.20質量%に規制しているので、900℃での良好な高温酸化特性を確保し、且つ良好な加工性を示す高Cr鋼となる。Nb及びTiは、高温強度の上昇に有効な合金成分である。しかし、一般に高温強度を上昇させると、加工性が低下する。そ

こで、9.5Cr-1.0Siを基本成分として高温強度及び加工性を同時に満足するNb及びTiの適正添加量を調査した。なお、高温引張試験はJIS G0567に準拠して700℃で行い、0.2%耐力を求めて高温強度の指標とした。

【0011】図2の調査結果から、Nb又はTi何れの添加によっても高温強度が上昇することが判る。また、強度上昇の度合いは、Ti単独添加よりもNb単独添加の方が大きい。SUH409Lと同程度の0.2%耐力を目安にすると、Nb単独添加で0.1質量%以上、Nb, Ti複合添加で0.2質量%以上、Ti単独添加で0.3質量%以上の添加が必要である。更に、Nb単独では0.3質量%、Nb, Ti複合添加では0.4質量%以上の添加で約75N/mm²以上の強度をもつ鋼が得られることが判る。他方、Nb, Tiの添加によって伸びが低下する傾向がみられる。0.6質量%までのTi単独添加はSUH409Lと同程度の伸びを示すが、Nb単独添加では0.4質量%以下、Nb, Ti複合添加では0.5質量%以下にする必要がある。以上の結果から、加工性及び高温強度の双方を満足させるためには、Nb単独又はNb, Tiの複合添加が有効であるが、何れの場合でも0.1～0.4質量%程度の範囲にNb量を調整すれば良い。

【0012】以上の検討結果に基づき、本発明におけるNb含有量を0.1～0.4質量%とした。Tiの添加は、C, Nと結合することによりフェライト相を安定化させる点で有効であるが、高温強度の上昇にはさほど有効でなく、過剰添加はTiNに起因した表面疵の発生を助長させる。そのため、Tiを添加する場合には、その上限を0.3質量%に設定した。なお、より高いレベルで高温強度及び加工性の双方を満足させるためには、Nb単独添加の場合には0.3～0.4質量%、Nb, Ti複合添加の場合には合計で0.4～0.5質量%の範囲に調整することが好ましい。

【0013】C及びNは、一般的にはクリープ強さ、クリープ破断強さ等の高温強度を向上させるために有効な合金成分である。しかし、C及びNの含有量が多いと、C, Nを炭窒化物として安定化させるのに必要なNb, Tiの添加量を増量させる必要があり、結果として鋼材コストを上昇させる。そこで、本発明においては、C及びNの含有量を共に0.02質量%以下に規制している。適正量のMn添加によって高温酸化特性、特に表面酸化物の密着性が著しく改善される。このような効果は、0.6質量%以上のMn添加で顕著になる。しかし、Mnを過剰に添加すると鋼材が硬質化し、低温靱性や加工性の低下を招く。また、本成分系におけるMnの過剰添加は、加熱時にオーステナイト相を生成させ、高温酸化特性に悪影響を及ぼす虞れがある。そこで、Mn含有量の上限を1.5質量%に設定した。

【0014】Mo及びWは、高温強度の改善に有効な合

金成分である。しかし、Mo及びWを多量に添加すると鋼材が脆化し易くなる。しかも、Mo及びWは非常に高価であることから、鋼材コストを上昇させる原因となる。本成分系ではMo及びWを添加しなくても十分な耐熱性が得られるため、その含有量は可能な限り低い方が望ましく、それぞれ0.5質量%以下と設定した。なお、より低いコストが望まれる場合、Mo及びWの含有量を0.1質量%以下に規制する。Cuは、適正量の添加によって低温靱性及び加工性の双方を改善するのに非常に有効な合金成分であり、0.02質量%以上のCu添加で効果が顕著となり、優れた延性(加工性)及び靱性をもつ鋼が得られる。しかし、0.30質量%を超える多量のCuを添加しても、増量に見合った低温靱性の改善効果がほとんどみられず、却って延性の低下を招き、Cuを添加しない鋼よりも加工性が劣るようになる。そこで、本発明においてCuを添加する場合、良好な加工性及び低温靱性が得られるようにCu含有量を0.02~0.3質量%に規制した。

【0015】Alは、高温酸化特性の改善に非常に有効な合金成分であるが、過剰のAlを含有させると加工性、溶接性及び靱性を低下させる原因となる。更に、Alは、鋼の脱酸に不可欠な元素であるが、本成分系ではSiを含有していることからAlによる脱酸は特に必要

としない。したがって、Al含有量を0.1質量%以下に調整した。なお、より加工性が重視される場合、Al含有量を0.05質量%以下に規制することが好ましい。本発明に従ったフェライト系高Cr鋼では、組織に関する規定は特にないが、成分的にはフェライト単相である。合金成分によってはマルテンサイト相を生成する場合もあるが、低C、低Nであるため加工性の低下は顕著ではない。しかし、SUH409Lと同程度の加工性を確保するためには、フェライト単相とすることが好ましい。また、使用温度域800~850℃でオーステナイト相を生成すると、高温酸化特性に悪影響を及ぼす虞れがある。そこで、本成分系においては、Ac1点が850℃以上となるように合金設計することが好ましい。

【0016】

【実施例】表1に示した組成をもつフェライト系高Cr鋼を高周波真空溶解炉で溶製し、30kgのインゴットに鑄造した。鍛造後、熱間圧延、焼鈍、冷間圧延及び仕上げ焼鈍を施し、板厚2.0mmの冷延焼鈍板を製造した。なお、表1における試験番号1~9の鋼は、本発明で規定した要件を満足するフェライト系高Cr鋼である。

【0017】

表1: 使用したフェライト系高Cr鋼の種類

| 区 分 | 試験 番号 | 合 金 成 分 及 び 含 有 量 | | | | | | | | | | (質量%) | | Cr + |
|------------------|----------|-------------------|-------------|------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------|------|------|-------|--------------|------|
| | | C | Si | Mn | Cr | Nb | Ti | Cu | N | Al | Mo | W | 5 Si | |
| 本 発 明 鋼 | 1 | 0.010 | 1.02 | 0.80 | 9.67 | 0.23 | 0.10 | 0.06 | 0.010 | 0.01 | tr. | tr. | 14.77 | |
| | 2 | 0.015 | 0.62 | 0.23 | 9.91 | 0.20 | 0.22 | 0.08 | 0.008 | 0.01 | tr. | tr. | 13.01 | |
| | 3 | 0.008 | 1.19 | 0.31 | 8.80 | 0.20 | 0.21 | 0.10 | 0.012 | 0.02 | tr. | tr. | 14.75 | |
| | 4 | 0.009 | 1.15 | 0.55 | 8.06 | 0.28 | 0.05 | 0.09 | 0.009 | 0.05 | tr. | tr. | 13.81 | |
| | 5 | 0.011 | 0.90 | 0.22 | 9.81 | 0.19 | 0.02 | 0.15 | 0.007 | 0.01 | tr. | tr. | 14.31 | |
| | 6 | 0.012 | 0.95 | 0.43 | 9.51 | 0.11 | tr. | 0.15 | 0.010 | 0.01 | tr. | tr. | 14.26 | |
| | 7 | 0.006 | 0.97 | 0.35 | 9.24 | 0.38 | tr. | 0.17 | 0.005 | tr. | tr. | tr. | 14.09 | |
| | 8 | 0.011 | 0.89 | 0.33 | 9.33 | 0.22 | 0.10 | 0.28 | 0.012 | tr. | 0.08 | 0.09 | 13.78 | |
| | 9 | 0.018 | 1.10 | 0.02 | 9.46 | 0.21 | 0.11 | 0.09 | 0.019 | tr. | tr. | tr. | 14.96 | |
| 比 較 鋼 | 10 | 0.016 | 1.19 | 0.21 | <u>7.50</u> | 0.20 | tr. | 0.14 | 0.008 | 0.11 | 0.02 | tr. | 13.45 | |
| | 11 | 0.018 | 0.63 | 0.24 | <u>8.06</u> | 0.17 | tr. | 0.19 | 0.009 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | <u>11.21</u> | |
| | 12 | 0.006 | 0.98 | 0.22 | <u>11.10</u> | 0.18 | 0.05 | 0.08 | 0.007 | 0.01 | tr. | tr. | 16.00 | |
| | 13 | 0.009 | <u>1.29</u> | 0.20 | <u>8.50</u> | 0.15 | 0.11 | 0.22 | 0.007 | tr. | tr. | tr. | 14.75 | |
| | 14 | 0.010 | 0.95 | 0.16 | 9.72 | <u>0.56</u> | 0.07 | 0.19 | 0.011 | tr. | tr. | tr. | 14.17 | |
| | 15 | 0.019 | 0.97 | 0.18 | 9.64 | <u>0.08</u> | <u>0.33</u> | 0.18 | 0.016 | 0.01 | tr. | tr. | 14.49 | |
| | 16 | 0.014 | 1.12 | 0.20 | 9.44 | 0.28 | <u>0.22</u> | <u>tr.</u> | 0.013 | tr. | tr. | tr. | 15.04 | |
| | 17 | 0.012 | 1.08 | 0.25 | 9.52 | 0.24 | 0.19 | <u>0.34</u> | 0.010 | tr. | tr. | tr. | 14.92 | |

tr. は、分析限界以下であることを示す。

下線は、本発明で規定した範囲を外れることを示す。

【0018】各冷延焼鈍板から試験片を切り出し、前述した各種試験に供した。そして、高温酸化特性を連続酸化試験後の酸化増量、高温強度を700℃における0.2%耐力、加工性を室温引張試験における破断伸びで評価した。表2の結果にみられるように、本発明に従った試験番号1~9の鋼は、何れも高温酸化特性及び高温強

度に優れ、しかも良好な加工性を示している。このことから、Cr、Si、Nb、Tiの含有量を厳密に制御した効果が確認される。これに対し、Cr含有量が本発明で規定した範囲を外れる試験番号10及びCr+5Si≥13の条件を満足しない試験番号11の鋼では、加工性はSUH409Lと同等以上であるが、高温酸化特性

が不十分である。他方、Cr含有量が多い試験番号12、Si含有量が多い試験番号13、Nb含有量が多い試験番号14の鋼では、高温酸化特性及び高温強度が良好であっても、十分な加工性が得られていない。また、試験番号15の鋼は、Nb含有量が本発明で規定した範囲よりも低いため、加工性及び高温酸化特性が良好であ

るものの、高温強度が低く、SUH40L程度の値しか得られていない。更に、Cuが添加されていない試験番号16及びCuを過剰に含む試験番号17の鋼は、高温酸化特性及び高温強度が良好であるものの、何れも加工性が不足している。

【0019】

表2：各高Cr鋼の高温特性及び加工性

| 区分 | 試験番号 | 酸化試験 900℃×100時間 | | 高温引張試験 700℃ | | 室温引張試験 | |
|------|------|----------------------------|----|-----------------------------|----|---------|----|
| | | 酸化増量 mg/cm ² | 判定 | 0.2%耐力 N/mm ² | 判定 | 伸び % | 判定 |
| 本発明鋼 | 1 | 0.20 | ○ | 85 | ○ | 37 | △ |
| | 2 | 0.38 | ○ | 76 | ○ | 38 | ○ |
| | 3 | 0.22 | ○ | 79 | ○ | 38 | ○ |
| | 4 | 0.31 | ○ | 102 | ○ | 37 | △ |
| | 5 | 0.29 | ○ | 82 | ○ | 37 | △ |
| | 6 | 0.22 | ○ | 48 | ○ | 40 | ○ |
| | 7 | 0.18 | ○ | 108 | ○ | 36 | △ |
| | 8 | 0.27 | ○ | 81 | ○ | 36 | △ |
| | 9 | 0.08 | ○ | 71 | ○ | 36 | △ |
| 比較鋼 | 10 | 1.88 | △ | 76 | ○ | 36 | △ |
| | 11 | 3.57 | × | 59 | ○ | 37 | ○ |
| | 12 | 0.03 | ○ | 66 | ○ | 33 | × |
| | 13 | 0.24 | ○ | 51 | ○ | 34 | × |
| | 14 | 0.20 | ○ | 121 | ○ | 32 | × |
| | 15 | 0.18 | ○ | 39 | × | 39 | ○ |
| | 16 | 0.28 | ○ | 84 | ○ | 35 | × |
| | 17 | 0.34 | ○ | 86 | ○ | 33 | × |

判定結果 (SUH409Lとの比較)

○：良好

△：同程度

×：劣

【0020】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、Cr、Si、Nb、Ti、Cuの含有量及び相関関係を厳密に制御することにより、SUH409Lと同等以上の加工性を確保しながら、800～850℃の耐熱性に優れたフェライト系高Cr鋼が安価に提供される。このフェライト系高Cr鋼は、優れた高温酸化特性及び高温強度を活用し、高温の排ガス雰囲気曝されるエギ

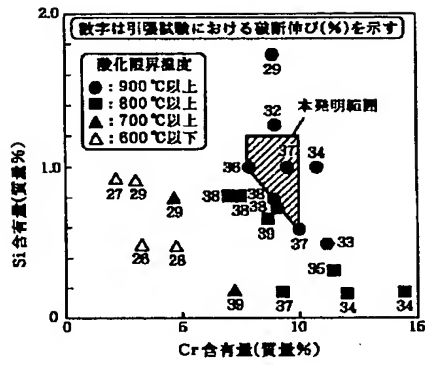
ゾーストマニホルド、フロントパイプ、触媒担体外筒、センターパイプ等の排ガス経路部材として好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 600～900℃の高温酸化特性に及ぼすCr、Siの影響

【図2】 700℃の高温引張試験における0.2%耐力に及ぼすNb、Tiの影響

【図 1】



【図 2】

